



Bedre vandkvalitet til forbrugerne

Thomsen, Anne H.; Karlby, Lone T.; Christensen, Peter; Hansen, Jane B.; Trettenes, Ulla B.; Dideriksen, Knud; Rosshaug, Per S.; Diera, Tomás; Christensen, Jan H.; Albrechtsen, Hans-Jørgen

Publication date:
2023

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Thomsen, A. H., Karlby, L. T., Christensen, P., Hansen, J. B., Trettenes, U. B., Dideriksen, K., Rosshaug, P. S., Diera, T., Christensen, J. H., & Albrechtsen, H-J. (2023). *Bedre vandkvalitet til forbrugerne*. Dansk Vand- og Spildevandsforening - DANVA.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

BEDRE VANDKVALITET TIL FORBRUGERNE



Foto: A. H. Thomsen

BEDRE VANDKVALITET TIL FORBRUGERNE

DATO: 1. september 2023

Projekt ID: 4304.2018

Udgiver:

DANVA, Dansk Vand- og Spildevandsforening

Udarbejdet af:

Anne H. Thomsen, DTU Sustain
Lone T. Karlby, HOFOR A/S
Peter Christensen, KU PLEN
Jane B. Hansen, Aarhus Vand
Ulla Trettenes, VandCenter Syd
Knud Dideriksen, GEUS
Per S. Rosshaug, HOFOR
Tomás Diera, KU PLEN
Jan H. Christensen, KU PLEN
Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Finansiering:

Projektet er finansieret af
VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

Samarbejdspartnere:

HOFOR A/S
VandCenter Syd
Aarhus Vand
GEUS
KU PLEN, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Københavns Universitet
DTU Sustain, Institut for Miljø- og Ressourceteknologi, Danmarks Tekniske Universitet.

Kategori: Drikkevand

Indholdsfortegnelse

1	Sammenfatning	3
2	English summary	5
3	Introduktion	7
4	Projektets betydning for vandbranchen	9
4.1	Marked og/eller anvendelsesmuligheder	9
4.2	Næste skridt	9
4.3	Formidlingsplan	10
5	Projektet	11
5.1	Formål	11
5.2	Output	11
5.3	Projektresultater	11
5.4	Konklusion	14
6	Litteraturliste	15
7	Bilagsoversigt	16

1 Sammenfatning

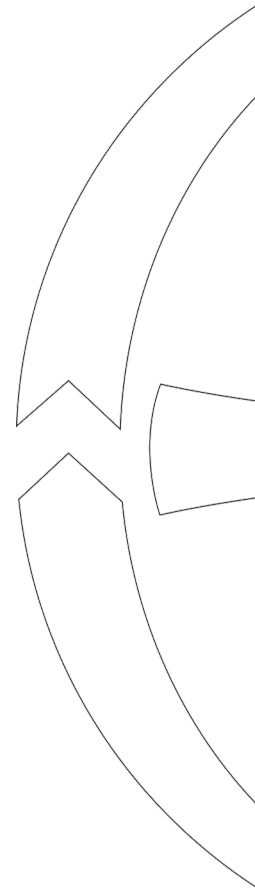
I forbindelse med etablering af nye vandværker og udvidelse af ledningsnettet introducerer vandforsyninger flere og nye materialer i kontakt vandbanen - materialer som potentielt afgiver stoffer og dermed påvirker drikkevandets kvalitet. I takt med en stigende bekymring for miljøfremmede stoffer og et nyt EU drikkevandsdirektiv [1] er der kommet øget fokus på regulering af materialer i kontakt med drikkevand. Det er således en bunden opgave at sikre, at de materialer, der anvendes i forsyningen, ikke forringer drikkevandets kvalitet. Som redskab er der udviklet en række forskellige nationale godkendelsesordninger. Implementeringen af det nye drikkevandsdirektiv har imidlertid fordret en harmonisering af godkendelsesordningerne på tværs af EU.

Projektet *Bedre vandkvalitet til forbrugerne* har haft til formål at undersøge alle stoffer, der potentielt kan afsmitte fra materialer i kontakt med drikkevand, til forskel fra kun at kvantificere kendte stoffer. Således vendes den almindelige tilgang til kontrol og materialegodkendelse på hovedet. Projektet har udført både migrationstest i laboratoriet og feltundersøgelser med prøvetagning på vandværk og i ledningsnettet. Migrationstests blev lavet på DTU Sustain med udgangspunkt i de europæiske metodestandarder, som også anvendes i godkendelsesordningerne. Vandprøverne er analyseret på kommercielle laboratorier for indhold af kendte stoffer (target analyser). Som noget nyt har projektet også analyseret vandprøverne via non-target analysemetoder udviklet på KU PLEN. Prøverne er blevet opkoncentreret 100-10.000 gange via SPE, og analyseret ved primært GC-MS. Projektet har desuden anvendt diffusionsmodeller til simulering af stofafgivelse.

Projektet har med den nye metodetilgang identificeret en lang række nye stoffer, som kan afsmitte fra gummipakninger, PE-rør og epoxy-belægning [2]. I indledende, accelererede migrationstests blev der identificeret flere hundrede unikke stoffer og dermed langt flere end forventet. Blandt de identificerede stoffer fra gummipakningerne var fx Triallyl cyanurate (CAS nr.: 101-37-1). Accelererede migrationstest af PE-rør viste generelt en lavere total afsmitning end fra gummipakningerne. Fælles for begge materialer gælder det, at langt størstedelen af de identificerede stoffer var ukendte.

I standardiserede migrationstests af PE-rør (jf. EN 12873-1:2014) blev der målt afsmitning af kendte stoffer (plastpakken dvs. nedbrydningsprodukter fra antioxidant). Afsmitningen var størst for stofferne 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropan, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 2,4-di-tert-butylphenol. Samtidig blev der i migrationstests set en udvikling i afsmitningen fra PE-rør i løbet af dets kontaktid med drikkevand, hvor bl.a. koncentrationen af stoffet 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren steg fra 1. til 3. migrationsperiode, hvilket kan være problematisk for at opnå en materialegodkendelse. I feltundersøgelser efter installation af nye PE-rør blev der ved drift først målt afsmitning af kendte stoffer (plastpakken) efter 1 år, og det især stoffet 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren. I lyset af påvisninger i både migrationstests og i ledningsnettet bør afsmitning af dette stof fra PE-rør derfor undersøges nærmere. Projektet har desuden påpeget en væsentlig problematik omkring de kommercielle analyser af nedbrydningsprodukter fra antioxidant, hvilket er videreformidlet til branchen.

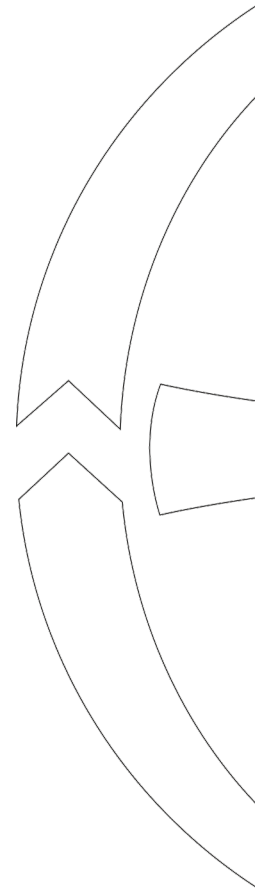
Non-target analyser af vandprøver taget i ledningsnettet efter installation af nye PE-rør har desuden vist, at hovedparten af de stoffer der findes her, stammer fra gummipakninger. Sammenholdt med de mange fund i migrationstest tydeliggør projektets resultater, at selv materialer med en relativ begrænset overflade og en lav kontaktid kan bidrage til væsentlig afsmitning. Dette bør indgå i vurderingen af gummipakninger, når de godkendes til brug



i kontakt med drikkevand, herunder hvorvidt det fortsat er rimeligt at fritage dem fra migrationstests, som er tilfældet i flere godkendelsesordninger. Der udestår i den forbindelse et arbejde med toksikologisk vurdering af stofferne og kvantificering af den målte afsmitning.

Standardiserede migrationstests af epoxy-belægning viste, at stoffer som bisphenol A (BPA) og toluen afsmitter, men at koncentrationen af stofferne aftager i løbet af epoxy-belægningens kontakttid med vand. Da migrationstesten foretages under forhold, der er markant anderledes (fx større overflade og længere kontakttid) vil den forventede koncentration ved faktisk brug af epoxy-belægning i filtertanke være under stoffernes nuværende detektionsgrænse (0,01 µg/l). I feltundersøgelserne blev der samtidig ikke målt afsmitning af epoxy-belægningen over detektionsgrænsen, hvilket understøtter denne sammenhæng.

Projektet har udviklet en protokol for non-target analyse af drikkevand med fokus på afsmitning fra materialer og givet fagligt begrundede input i form af stoflister, metodeovervejelser og analytiske udfordringer, som alle er væsentlige for implementering af det nye drikkevandsdirektiv. Projektet har bidraget med konkret viden i forbindelse med HOFORs udarbejdelse af kravspecifikationer for materialer i kontakt med drikkevand. Disse kravspecifikationer er tilgængelige via HOFORs hjemmeside ([link](#)).



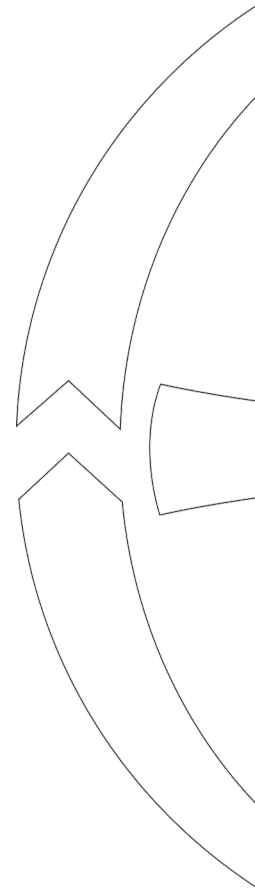
2 English summary

Water utilities are frequently introducing new and different materials in contact with drinking water when establishing new water works and expanding distribution networks. Materials in contact with drinking water may release chemicals and thus affect the quality of the drinking water. Unwanted toxic chemicals are of increasing concern in water utilities, and the new EU Drinking Water Directive [1] has recently imposed new regulation concerning materials in contact with drinking water. Moreover, the national regulation states that the utilities must ensure that the drinking water quality will not be tampered due to the materials used in contact with drinking water, by monitoring chemicals of concern. Certification schemes certifying materials on the market to be used in contact with drinking water, is an essential tool.

This project aimed at investigating migration of chemicals from materials used in contact with drinking water, by using novel non-target methods to screen for several compounds in contrast to the current approach in certification schemes, where only a limited number of known compounds are analyzed. This included migration tests in the laboratory and field studies sampling at waterworks and in the distribution system. The migration studies were performed at DTU Sustain according to European method standards (EN 12873-1:2014), which is also used in certification schemes. The water samples were analyzed at commercial laboratories for the concentration of known chemical compounds (target analyses). The project carried out non-target analyses using a method developed at KU PLEN. For the non-target screening, the samples were concentrated 100-10,000 times via SPE, and analyzed by GC-MS/HRLC-MS. Furthermore, the project has conducted a simulation of chemical migration from PE pipes using diffusion models to predict the concentrations in laboratory and field scale investigations.

This project has provided unique insights into compound migration from rubber gaskets, PE pipes and epoxy coating when the materials are in contact with drinking water [3]. Initially, accelerated migration testing and non-target analyses detected several hundred migrating chemical compounds, which was far more than expected. Accelerated migration tests of rubber gaskets caused a large total migration of organic matter (NVOC) and more than 800 detected compounds, amongst the detected were Triallyl cyanurate. Accelerated migration tests of PE pipes generally showed a lower total organic migration than the rubber gaskets. The vast majority of the compounds detected from PE pipes and rubber gaskets were unknown.

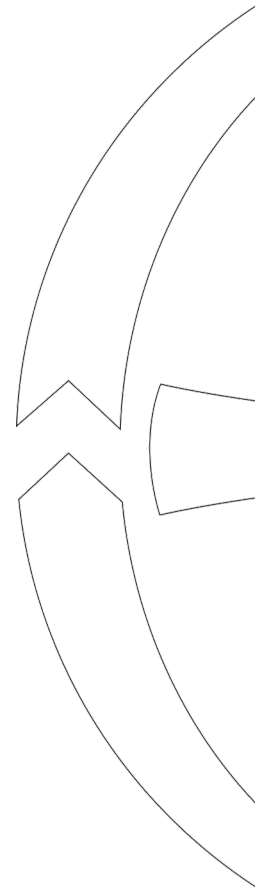
Through standardized migration tests of PE pipes, migration of known compounds (target analyses) was quantified, and amongst the highest concentrations were the degradation products from antioxidants incl. 3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropane, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxystyrene and 2,4-di-tert-butylphenol. The results showed a change in migration behavior from PE-pipes over their contact time with water, where e.g. the concentration of 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxystyrene increased from the 1st to the 3rd migration period, which causes a potential conflict with certification schemes. In field investigations during installation of new PE pipes in a distribution system, migration of degradation products from antioxidants was detected only at forced stagnation or after 1 year of use. In line with the laboratory tests, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxystyrene was found in the distribution system as a result of migrations from PE pipes, thus further investigations are recommended. In connection to these findings, the project recognized a general challenge regarding the sensitivity of commercial analyses.



An essential finding of the project was that non-target analyses of water samples from the distribution system identified that the majority of the compounds present are likely associated with migration from rubber gaskets and not PE-pipes as expected. In conclusion, the project highlighted the importance of materials even with a relative small surface-area/volume and contact time with drinking water, may contribute substantially to accumulated compound migration into drinking water, as was evident for the rubber gaskets investigated. This ultimately poses a challenge to the current practice in certification schemes, where these materials are exempted from migration tests. The project furthermore recommends assessing and evaluating the identified compounds for future approval of rubber gaskets used in contact with drinking water.

Standardized migration testing of epoxy coating showed that compounds such as Bisphenol A (BPA) and Toluene migrate into drinking water, but that the concentrations of these compounds decrease substantially over time. Since the migration tests were carried out under standardized laboratory conditions which differ from real use (e.g. larger surface-area/volume and longer contact time), it is not expected that the compounds can be detected and measured at water works where epoxy coating is used in filter tanks. Field investigations confirmed that neither BPA nor Toluene were detected in epoxy coated filter tanks.

The project has successfully developed and tested a protocol for non-target analyses of drinking water with the primary aim to assess migration from materials into drinking water. As a result, new suspect screening lists for commonly used materials have been suggested, which are essential for the implementation of the undergoing revision of the national regulation. Furthermore, the project has raised important awareness amongst the Danish water utilities on the potential risk of migration from the materials used in the industry. Results from the project have been used to qualify requirement specifications for materials in contact with drinking water to be used by water utilities to minimize migration potential.



3 Introduktion

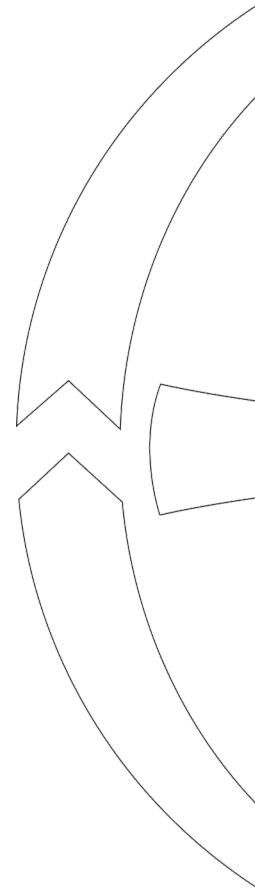
Materialer i kontakt med drikkevand kan påvirke vandets kvalitet ved at stoffer afsmittes fra materialet til vandbanen. Af drikkevandsbekendtgørelsen (BEK nr. 1023 af 29/06/2023) fremgår det, at det er forsyningernes pligt at inkludere relevante parametre i kontrollen af drikkevandet, hvis der er mistanke om, at der i et vandforsyningsanlæg kan ske afsmitning af et stof fra anvendte materialer og produkter. Uønsket eksponering til miljøfremmede stoffer har generelt stor bevågenhed, med snart daglige historier om uønskede stoffer i drikkevandet (fx pesticider og PFAS). Det er derfor i branchens interesse at kunne dokumentere, at drikkevandet er rent, og at vandet ikke påvirkes negativt af de materialer og produkter, der anvendes i forsyningen.

I EU's oprindelige drikkevandsdirektiv (Directive (EU) 98/83/EC) stilles der endvidere krav til regulering af materialer i kontakt med drikkevand. På denne baggrund har flere medlemslande udviklet nationale godkendelsesordninger, der skal sikre at de materialer, der forhandles og anvendes, ikke medfører afsmitning af uønskede stoffer til drikkevandet. Den danske GDV-ordning er en godkendelsesordning for materialer anvendt fra indgang til ejendom og til taphanen. Der findes imidlertid ingen dansk godkendelsesordning for materialer til vandforsyningsbrug med undtagelse af en privat ordning for PE-rør (DK-VAND). Forsyningerne er forpligtet til at anvende materialer, der ikke medfører uønsket afsmitning, men der er ikke nogen national godkendelsesordning, som understøtter dette. Det gør det vanskeligt for forsyningerne at stille krav til leverandører, beslutte hvilke materialer de skal anvende, eller hvordan de skal ibrugtage nye materialer.

Den normale tilgang anvendt både i reguleringen og vandforsyningernes kontrol med drikkevandskvaliteten, men også i godkendelsesordningernes test af materialer, er prøvetagning og analyse for enkeltstoffer/stofgrupper såkaldte "target" analyser. Det vil sige, at der før prøveudtagningen tilrettelægges et analyseprogram på baggrund af de formodede/forventede fund. Hverken drikkevandsbekendtgørelsen eller den tilhørende vejledning har foreslået analyseprogrammer med fokus på afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand. Det er således op til hver enkelt vandforsyning at sammensætte et analyseprogram med stofs specifikke analyser, hvis de har mistanke om, at der sker afsmitning fra anvendte materialer. Dette er en omfattende opgave, da der anvendes et meget stort antal forskellige materialer i kontakt med drikkevand fra et lige så stort antal forskellige danske og udenlandske producenter.

Projektet *Bedre vandkvalitet til forbrugerne* har forsøgt at vende denne tilgang på hovedet, ved at anvende "non-target" eller kemisk fingeraftryk analyser i stedet for at sammensætte et program af stofs specifikke analyser. Ved kemisk fingeraftryk udføres en screening af den udtagne vandprøve for alle stoffer (non-target) og ikke kun en række forudbestemte stoffer (suspected/target). Screeningen angiver udelukkende om stofferne er til stede og i relative koncentrationer, men angiver ikke kvantitative stof-koncentrationer. Ud fra disse screeninger vil der efterfølgende kunne udarbejdes anbefalinger til et opdateret analyseprogram for at kunne vurdere afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand.

I den seneste revision af EU's Drikkevandsdirektiv (DIRECTIVE (EU) 2020/2184 af 16/12/2022) [1], er der indført nye krav til regulering af materialer i kontakt med drikkevand i en ny artikel 11. Her er der bl.a. et ønske om en harmonisering af godkendelsesordningerne på tværs af medlemslande. Projektet vil således bidrage med konkrete metodiske overvejelser til myndigheder og certificeringsorganer, med henblik på at skabe en bedre platform for den forstående implementering af direktivet og harmonisering af ordningerne.



Projektet er gennemført i en række arbejdsplaner, der er beskrevet herunder i forhold til opgaver og parternes roller.

Arbejdsplan 1

I AP1 er der udført afsmittningstest af udvalgte materialer. Afsmittningstest er foretaget efter europæisk metode standard (EN12873-1) under hensyntagen til realistiske driftsforhold, når det var muligt inden for standardens rammer. Standarden blev anvendt, da det samtidig er denne procedure, som generelt anvendes til afsmittningstest i branchen og i etablerede godkendelsesordninger. Der er udført standardiserede afsmittningstests af både PE-rør samt 2-komponent epoxy.

Indledningsvist blev der udført en forceret/accelereret afsmittningstest af en række gummipakningsmaterialer samt af PE-rør, for at opstille og teste protokollen og analysemetoden for non-target screening.

Afsmittningstest er foretaget på Institut for Miljø- og Ressourceteknologi på DTU.

Arbejdsplan 2

I AP2 er der udarbejdet og testet en protokol for non-target analyser. Protokollen har kombineret en uspecifik screening af prøverne (non-target analyser) med en liste af stoffer, som tidligere er fundet i relaterede produkter (suspect list/suspect screening). På den måde har projektet vendt den normale tilgang på hovedet og ledt efter alt, hvad der afsmitter frem for specifikke, på forhånd navngivne, stoffer (target analyser).

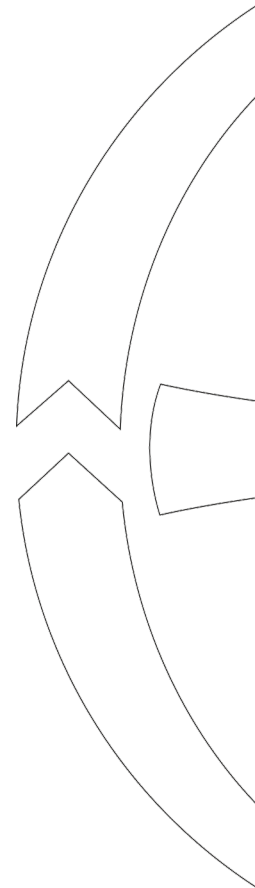
Protokollen er udarbejdet af Analytisk Kemi-forskningsgruppen på Institut for Plante og Miljøvidenskab, KU.

Ekstraktionsvandet fra afsmittningstest og prøvetagning i forsyningerne er analyseret på KU med non-target og i udvalgte tilfælde suppleret af kommercielle analyser. Aarhus Vand og HOFOR har leveret materialer til test og har været ansvarlig for prøvetagning hos forsyningerne.

Arbejdsplan 3

I AP3 er de eksperimentelle resultater forsøgt omsat til modeller for stoffrigivelses hastigheder for PE-rør. Det er gjort ved at koble AP1 og AP2 med eksisterende hydrologiske modeller over vandforsyningsnet for at beregne stoffrigivelser under vandets transport.

Modeller for stofafgivelser er udviklet på GEUS i tæt samarbejde med HOFOR.



4 Projektets betydning for vandbranchen

De danske vandforsyninger står løbende over for etablering af nye vandværker samt renoivering af de eksisterende, vedligeholdelse af distributions- og råvandsnettet, etablering og udvidelse af eksisterende ledningsnet og andre lignende opgaver, hvor der anvendes materialer i kontakt med vandbanen. I tråd med drikkevandsbekendtgørelsens krav, er det i forsyningernes interesse at undersøge hvorvidt de stadigt flere og nye materialer, der anvendes i kontakt med drikkevandet, bidrager til afsmitning af uønskede stoffer. Da der ikke findes en bred anvendelig og national godkendelsesordning for materialer i kontakt med drikkevand, kan forsyningerne ikke vide, om de overholder drikkevandsbekendtgørelsens kvalitetskrav.

Det er i branchens interesse, at der bliver udviklet operationelle krav, så forsyningerne kan sikre, at drikkevandet ikke påvirkes i et sådant omfang, at drikkevandsbekendtgørelsens krav ikke opfyldes. Dette projekt har bidraget med vigtig indsigt og konkrete inputs til dels at stille krav i forbindelse med indkøb af materialer samt hvordan materialer testes og godkendes til brug i kontakt med drikkevand, og projektet supplerer således det pågående arbejde med en harmonisering af godkendelsesordninger på tværs af medlemsstater i EU [3]. Ved brug af nye non-target screening analysemetoder, har projektet udvidet det traditionelle fokus i godkendelsesordningerne til også at inkludere metabolitter og nedbrydningsprodukter, og ikke kun stoffer fra materialernes ingrediensliste. Projektet har således bidraget med helt ny viden om stoffer, der potentielt kan afsmitte fra de materialer, der anvendes i den danske vandforsyning.

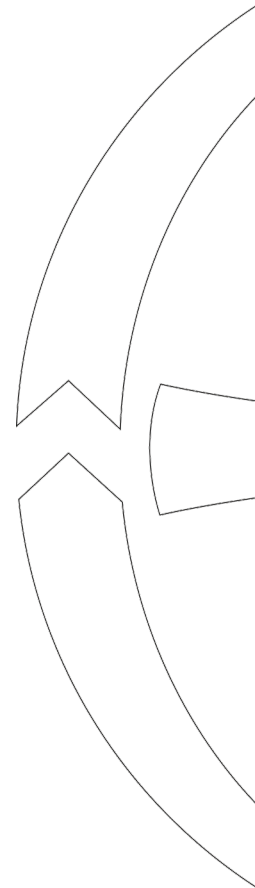
4.1 Marked og/eller anvendelsesmuligheder

Mange forsyninger står overfor at etablere nye vandværker, udvide produktion eller distribution af drikkevand i takt med øget efterspørgsel og renovere eksisterende systemer. Med store fremtidige investeringer i nye vandværker og infrastruktur er det væsentligt at undersøge, hvordan valg af materialer kan påvirke vandets kvalitet.

Ny indsigt i afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand er til gavn for flere aktører i vandbranchen herunder både producenter af materialer, vandforsyninger og relevante myndigheder. Konkret viden om hvilke stoffer, der er relateret til forskellige materialer, kan afdække behovet for nye analyseparametre, og specificering af krav til de materialer forsyningerne køber og anvender. Dette kan ydermere initiere udvikling og produktion af nye alternative materialer, der har en lavere afsmitning af uønskede stoffer. Resultaterne har desuden medført afledte overvejelser om god implementering og idriftsættelsesprocedure for materialer i kontakt med drikkevand.

4.2 Næste skridt

Projektets resultater kan anvendes direkte i implementering af det nye drikkevandsdirektiv med øget fokus på regulering af materialer i kontakt med drikkevand og harmonisering af nationale godkendelsesordninger på tværs af EU-medlemsstater. Ved afholdelse af referencegruppemøder er der sikret en overlevering af resultaterne fra projektet til relevante myndigheder. På baggrund af de nye identificerede stoffer, udestår der et vigtigt arbejde vedr. toksikologisk vurdering af de identificerede stoffer, og anbefalinger til udvikling af



kommercielle analyser, der kan kvantificere relevante stoffer med det overliggende formål at afdække hvorvidt der er behov for nye krav til drikkevandet og de materialer der bruges i kontakt med drikkevandet.

Projektet har bidraget essentielt i udviklingsarbejdet i forbindelse med kommercialisering af non-target screening analysemetoder til drikkevand. Testprocedure og protokol for prøveforarbejdning og analyse er videreformidlet, således at det kan anvendes af andre relevante forskningsinstitutioner og analyselaboratorier. Derudover har projektet desuden af født nye aktiviteter, som er under opstart eller allerede er igangsat herunder: AquaPlexus et projekt støttet af Innovationsfonden og projektet PESTICID med støtte fra MUDP om videreudvikling og brug af non-target analysemetoden.

4.3 Formidlingsplan

Projektets resultater er løbende blevet formidlet i præsentationer og indlæg på diverse nationale og internationale konferencer. Det har sikret en god inddragelse af kommercielle analyselaboratorier, forskningsinstitutioner såvel som den danske vandbranche. Derudover vil der blive indledt en dialog med tilsynsmyndigheder vedr. input til ny drikkevandsbekendtgørelse i henhold til ny artikel 11 i drikkevandsdirektivet.

Under projektet er resultaterne blevet formidlet til følgegruppen bestående af: Anne C. Duer og Jette R. L. Heltved, Miljøstyrelsen samt Sten Kloppenborg og Dorte Skræm, DANVA, Dansk Vand- og Spildevandsforening.

Præsentationer og indlæg på konferencer:

- Lone T. Karlby: "Bedre vandkvalitet til forbrugerne", Dansk Vand Konference 2019, Centralværkstedet Aarhus, Dato: 13/11/2019.
- Anne H. Thomsen: "Choosing between materials with different certification – a comparative study of certification schemes for materials in contact with drinking water". 14th Annual Water Research Conference: Danish Water Forum. 30/1/2020, Frederiksberg Danmark.
- Anne H. Thomsen: "Materialegodkendelse: Bedre vandkvalitet til forbrugerne?". Dansk Vand Konference 2020, Centralværkstedet, Aarhus. Dato: 18/11/2020.
- Lone T. Karlby: "Erfaringer med materialevalg på to forskellige vandværker". Dansk Vand Konference 2021, Centralværkstedet, Aarhus. Dato: 24/11/2021.
- Lone T. Karlby: "Bedre vandkvalitet til forbrugerne". Årsmøde DANVA. Dato: 23/05/19
- Lone T. Karlby: "Migration from Materials in Contact with Drinking Water – *Application of Non-Target Screening Analysis*". IWA World Water Congress 2022, Bella Sky, København. Dato: 15/9/22
- Lone T. Karlby: "Bedre vandkvalitet til forbrugerne/better water quality for the consumers". svensk materialekonference, Stockholm (RISE). Dato: 2/10/19

Artikler til peer-reviewed videnskabelige tidsskrifter:

- Diera, T., Thomsen, A. H., Tisler, S., Karlby, L. T., Christensen, P., Rosshaug, P. S., Albrechtsen, H-J., Christensen, J. H. (2023). A non-target screening study of high-density polyethylene pipes revealed rubber compounds as main contaminant in a drinking water distribution system. *Water Research*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119480> [4]
- Der forventes endnu en videnskabelig artikel indsendt i løbet af 2023.

5 Projektet

5.1 Formål

Forsyningerne mangler viden om og overblik over, hvordan deres materialevalg og -anvendelse kan påvirke drikkevandets kvalitet i form af afsmitning af stoffer fra materialerne til vandbanen. Projektets formål var oprindeligt at skabe grundlag for en dansk godkendelsesordning, for at sikre, at materialer i kontakt med vandbanen ikke forurener drikkevandet. To forhold gjorde, at vi undervejs var nødsaget til at ændre projektets formål: 1) Indledende undersøgelser viste afsmitning af mange stoffer og dataanalyse med identifikation af stoffer var mere omfattende, og 2) Nyt EU drikkevandsdirektiv fordrer ikke nye godkendelsesordninger men nærmere en harmonisering af de gældende. Således blev projektets formål revideret til at være, at:

- 1) Bidrage med konkret viden til forsyningerne om, hvordan det er muligt at minimere afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand fx ved opstilling af kravspecifikationer, skylletider og procedurer ved indkøring af værker, rør-renoveringer m.m. med henblik på bedre vandkvalitet til forbrugerne, og
- 2) Give input til kommende danske krav i en ny drikkevandsbekendtgørelse, som følger af et nyt EU drikkevandsdirektiv.

5.2 Output

Projektets primære output er en ny metodisk tilgang til test og analyse af hvordan materialer påvirker drikkevandet i form af afsmitning af organiske stoffer. Tilgangen er udviklet og afprøvet for tre forskellige materialer, men kan potentielt udbredes til andre, der bliver anvendt i vandforsyningen. Gennem metodeudviklingen er der bl.a. gjort vigtige erfaringer om testforhold og prøvetagningsplaner, herunder udtagelse af replikater og blindprøver til vurdering af stof-påvisning. Da projektet, som noget helt nyt har anvendt non-target analyser af vandprøver fra ledningsnettet, er der desuden blevet udviklet en ny prøvetagningshane for at minimere påvirkning af trykstød fra brandhaner. Der er udviklet en protokol for non-target analysen af drikkevand (Bilag 2), som også er offentliggjort i videnskabelig litteratur [2]. Udviklingen har bl.a. haft fokus på prøvehåndtering og -forbehandling (herunder 100-10.000x opkoncentrering af vandprøver via SPE) samt analyse ved primært GC-MS. Dette har medført et omfattende databehandlingsarbejde med stofidentifikation, som også er beskrevet i protokollen.

Med denne nye metodiske tilgang og brug af non-target analyser har projektet givet et output i form af nye opdaterede lister over potentielle stoffer, der kan afsmitte fra PE-rør, epoxy-belægning og gummi-pakninger (Bilag 1).

5.3 Projektresultater

Projektets væsentligste resultater er præsenteret i dette afsnit. Derudover er der udarbejdet en række tekniske bilag, herunder: En teknisk rapport, der beskriver alle undersøgelser

og analyseresultater (Bilag 1), en protokol for non-target analyser (Bilag 2), samt en rapport om simulering af migration fra PE ved matematisk modellering (Bilag 3). De tre bilag udgør således afrapportering af de tre førnævnte arbejdsplaner i projektet.

Den nye metodetilgang med at undersøge alle stoffer der potentielt kan afsmitte fra materialer i stedet for blot at analysere for et begrænset antal af kendte stoffer, resulterede i identifikation af en lang række nye stoffer. I de indledende, accelererede migrationstest blev der fundet langt flere stoffer med non-target screening analyserne end forventet. Databelægning og fortolkning af non-target analyserne brugte tilsvarende langt flere ressourcer end planlagt. De accelererede migrationstest og analyser heraf viste, at metoden kan anvendes til analyse af drikkevand. Stoffidentifikationen resulterede i en opdatering af suspected target lister dvs. lister over de stoffer man på forhånd ved, der kan afsmitte fra materialer. Disse stoffelister er inkluderet i den tekniske rapport (Bilag 1). Migrationstest er udført med udgangspunkt i den europæiske metodestandard, EN 12873-1:2014. Ved accelererede migrationstests er afsmitningen blevet forceret ved at øge temperatur, overfladeareal og kontakttid, hvorfor disse testforhold er forskellige fra metodestandarden.

Gummipakninger: Der er udført accelererede migrationstests af 5 forskellige materialer fra gummipakninger af EPDM og NBR. De accelererede migrationstests har vist høj afsmitning af totalt organisk indhold (op til 9 mg NVOC/L/døgn), og de har muliggjort identifikation af flere hundrede unikke stoffer, der potentielt kan afsmitte fra gummipakninger. Blandt de identificerede stoffer var fx Triallyl cyanurate. Resultaterne fra disse undersøgelser har afstedkommet en opdatering af suspect screening listen. Med denne nye viden kan det vurderes, i hvilket omfang gummipakninger bidrager til afsmitning og påvirket drikkevandets kvalitet.

Epoxy-belægning: Standardiserede migrationstests (EN 12873-1:2014) af epoxy belagte jernplader har vist migration af bl.a. BPA, Toluen og Xylen. Der er observeret et fald i koncentrationer over tid fra 1. til 3. migrationsperiode, hvor den totale organiske afsmitning (NVOC) ligeledes falder fra 0,6 til 0,1 mg/L. Omregnes disse resultater fra migrationstesten til forventede koncentrationer under faktisk brug, vil der teoretisk ikke være målbare koncentrationer af de kendte stoffer, dvs. koncentrationer forventes at være under detektionsgrænsen. Dette skyldes at migrationstesten er opstillet under en række testforhold, der er markant anderledes end de forhold, der gør sig gældende under epoxy's faktiske brug bl.a. overfladeareal og kontakttid, hvilket alene kan betyde en faktor 400x fortynding (antaget en lineær sammenhæng).

I feltundersøgelser er der ikke observeret nogen målbar afsmitning fra epoxy-belægning under idriftsættelse af nye filtertanke på Ny Beder Vandværk, Aarhus Vand. Som led i idriftsættelsesproceduren, har tankene desuden været gennemskyllet over 3 måneder, hvilket også kan have udvasket de stoffer, der blev påvist i migrationstesten. Resultaterne fra disse undersøgelser demonstrerer således forskellene mellem migrationstest af materialer (som fx anvendt i en godkendelsesordning) og den egentlige afsmitning ved materialernes brug i forsyningen.

PE-rør: Accelererede migrationstests af PE-rør i forskellige dimensioner (32-320 DN) har muliggjort identifikation af 127 stoffer, som kan afsmitte fra PE-rør. Heraf er 33 af stofferne kendte fra den såkaldte suspect screening liste, der er samlet på baggrund af en literatursøgning. De øvrige 94 stoffer er nye stoffer, der ikke før er målt i forbindelse med afsmitning fra PE-rør. Disse tal skal i øvrigt ses i sammenhæng med, at der på nuværende tidspunkt kun analyseres for 12 stoffer (den såkaldte plastpakke), når afsmitning fra PE-rør bliver vurderet i godkendelsesordningerne.

I de standardiserede migrationstests blev der målt afsmitning af kendte stoffer (plastpakken). Korrigeret for metodeblindprøverne var afsmitningen størst for stofferne 3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl) methylpropan, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxystyren og 2,4-di-tert-butylphenol. Det er desuden vist, at afsmitningen udvikler sig over tid, hvor koncentrationen stiger fra 1. til 3. migrationsperiode for fx stoffet 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxystyren. I feltundersøgelserne under installation og implementering af nye PE-rør blev der ikke fundet afsmitning af kendte stoffer (plastpakken). Efter 1 års drift blev der imidlertid fundet kendte PE-stoffer herunder 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren, 4-tertbutylphenol og 2,4-di-tert-butylphenol. Koncentrationen af stoffet 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxystyren blev desuden målt højere i udløbs- end i indløbsprøverne, hvorfor resultaterne indikerede, at de nye rør medførte en afsmitning heraf. Der blev i feltundersøgelsen skiftet analyselaboratorie efter 1 års drift, hvorfor der skal tilskrives en usikkerhed til denne konklusion.

I feltundersøgelserne fra distributionsnettet viste non-target analyserne, at hovedparten af de identificerede stoffer var stoffer med oprindelse fra pakkingsmaterialer, og at under halvdelen af stofferne stammede fra afsmitning fra PE-rør [2]. Projektet har således demonstreret, hvordan denne metodetilgang og non-target analyser kan anvendes til at spore stoffernes oprindelse. Det er essentielt for at forstå hvilke materialer, der påvirker drikkevandet, således at forsyningerne kan minimere anvendelsen.

Modellering: Stofafgivelsen fra PE-rør er simuleret i 1D og 2D ved brug af Comsol Multiphysics software (Bilag 3). Ved brug af kendte diffusionsmodeller kan afsmitningen af nogle stoffer forudsiges i en migrationstest med en vis usikkerhed. Modellering af stofafgivelse i vandbanen resulterer i simulerede koncentrationer, der hurtigt falder til under deres analyse-mæssige detektionsgrænse ($<0,05-0,01 \mu\text{g/L}$). Dette blev delvist bekræftet i feltundersøgelserne der ikke fandt målbare koncentrationer efter 1 månedes drift. Simuleringen tager imidlertid ikke højde for stofnedbrydning og uhomogen fordeling og egenskaber i PE-røret, hvilket udgør en usikkerhed i modellen. Flere data og målepunkter fra migrationstest og feltundersøgelserne vil potentielt styrke modellen.

Samlede resultater: Projektet har givet nyt indblik i, hvordan materialer vurderes med henblik på at opnå en godkendelse til brug i kontakt med drikkevand. Dette har projektet gjort ved at belyse to forhold henholdsvis 1) mellem hvilke kendte stoffer der mistænkes og analyseres for (dvs. suspect) og alle de ukendte stoffer, der potentielt afsmitter (via. non-target), og 2) mellem afsmitning af stoffer i en migrationstest og afsmitning af stoffer i vandbanen under dets brug. Helt grundlæggende har projektet stillet flere spørgsmål, end det har besvaret, men det har gjort os i stand til at konkretisere og kvalificere spørgsmålene som led i at finde de rigtige løsninger, og således har projektets resultater bidraget med vigtig, ny og anvendelig viden for forsyningerne. På denne baggrund har projektet formuleret en række **anbefalinger til fremtidige aktions-punkter:**

- Foretage toksikologiske vurderinger af de nye identificerede stoffer.
- Udvikle nye akkrediterede analyser, så afsmitningen af de stoffer, der er fundet kritiske i de toksikologiske vurderinger, kan kvantificeres.
- Undersøge afsmitningen fra gummipakninger og deres betydning for den samlede drikkevandkvalitet, så det kan afklares, hvorvidt de fortsat bør være fritaget fra test, som det er tilfældet i flere godkendelsesordninger.
- Vurdere koncentrationen af alle kendte stoffer i forhold til den totale afsmitning, så man evt. kan formulere et forsigtighedsprincip om, at summen af uidentificerede stoffer ikke må overstige en given koncentration [3;4].

5.4 Konklusion

Projektet har givet ny indsigt i, hvordan materialer i kontakt med drikkevand kan påvirke vandets kvalitet, hvilket har affødt følgende konklusioner:

- Der er ikke påvist afsmitning over kravværdien (BEK nr. 1023 af 29/06/2023) af kendte, uønskede stoffer fra materialer godkendt til kontakt med drikkevand herunder PE-rør med DK-Vand og Kiwa watermark samt epoxy-belægning med WRAS og NFS ANSI 61 certificering. På denne baggrund kan brug af materialer med certificering umiddelbart minimere afsmitning af kendte, uønskede stoffer til drikkevandet.
- Der er samtidig identificeret mere end 100 nye stoffer, der potentielt kan afsmitte fra materialer (PE-rør, Gummipakninger eller epoxy-belægning) i kontakt med drikkevand. Dermed har projektet erfaret, at det kan være nødvendigt at undersøge for langt flere stoffer, når man vurderer og godkender materialer til brug i kontakt med drikkevand. De nye stoflister er tilgængelig for videre undersøgelser heraf.
- Nye non-target analysemetoder kan identificere afsmitning fra materialer i både migrationstest og i feltundersøgelser. Det er afgørende at foretage non-target analyser i triplikater samt at inddrage metode- og analyseblindprøver, så stofidentifikation og påvisning i en given vandprøve kan verificeres videnskabeligt korrekt.
- I prøver fra ledningsnettet er der påvist stoffer relateret til gummi-pakninger, hvilket udfordrer den generelle opfattelse af, at disse materialer ikke bidrager til betydelig afsmitning (pga. meget lille overflade i kontakt med drikkevandet) og derfor ofte er fritaget test i godkendelsesordningerne.
- I forbindelse med feltundersøgelserne blev der fundet nedbrydningsprodukter fra antioxidanter flere steder i ledningsnettet efter 1 års brug. Problematikken omkring følsomhed og usikkerhed på analyser for plastrørsstoffer er givet videre til både DANVA, analyselaboratorier og DK-VAND. Det er vigtigt at få løst denne problematik, da netop disse stoffer potentiel vil fremgå med kvalitetskrav efter implementering af det nye drikkevandsdirektiv.

6 Litteraturliste

1. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast) (Text with EEA relevance), Official Journal of the European Union, 23.12.2020, L435/1. (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184>)
2. Diera, T., Thomsen, A. H., Tisler, S., Karlby, L. T., Christensen, P., Rosshaug, P. S., Albrechtsen, H-J., and Christensen, J. H. (2023). A non-target screening study of high-density polyethylene pipes revealed rubber compounds as main contaminant in a drinking water distribution system. *Water Research*, 229, 119480. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119480>
3. 4MSi. (2021). Requirements and test methods for products made of Organic Materials in Contact with Drinking Water. 4MSI Draft Common Approach on Organic Materials– Part C. Februar 2021.
4. Hollender, J., van Bavel, B., Dulio, V., Farmen, E., Furtmann, K., Koschorreck, J., ... Tornero, V. (2019). High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management. *Environmental Sciences Europe*, 31(1), 42. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0225-x>

7 Bilagsoversigt

Bilag 1:

Thomsen, A. H., Karlby, L. T., Christensen, P., Hansen, J. B., Trettenes, U. B., Dideriksen, K., Diera, T., Rosshaug, P. S., Christensen, J. H., & Albrechtsen, H-J. (2023). Undersøgelse af afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand – gummi, polyethylen og epoxy. Teknisk rapport.

Bilag 2:

Christensen, P. (2023). Non-Target Screening (NTS) af vand med lave koncentrationer af organiske stoffer. Analyseprotokol.

Bilag 3:

Dideriksen, K., Karan, S., Karlby, L. T., & Rosshaug, P. S. (2023). Simulering af migration i eksperimenter og vandbaner. Delrapport.

